

Epoxidação verde de biodiesel catalisada por Mn(IV)–TMTACN–H₂O₂–ácido oxálico: um sistema altamente ativo e seletivo

Dalmo Mandelli (PQ),^{a,b,*} Danielle C. Silva (IC),^a Gisele S. Alves (PG),^c Georgiy B. Shul'pin (PQ)^d

^aPontifícia Universidade Católica de Campinas, Faculdade de Química, Campus I, Rod. D. Pedro I, km 136, Pq. das Universidades, Campinas, SP, 13086-900, Brasil ^bCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Catequese, 242, Bairro Jardim, Santo André, SP, 09090-400, Brasil. ^cFaculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz", Av. Albert Einstein, 500, 13083-852, Campinas, SP, Brasil, ^dSemenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ulitsa Kosygina, dom 4, Moscow 119991, Russia.

E-mail: dalmo.mandelli@uol.com.br

Palavras Chave: biodiesel, epoxidação, química-verde, manganês, catálise homogênea, peróxido de hidrogênio.

Introdução

A epoxidação de ésteres metílicos de óleos vegetais (biodiesel) tem grande importância industrial pois os epóxidos formados são utilizados como plastificante para PVC, aditivo para combustíveis, lubrificantes, bem como precursor de biopolímeros.¹⁻³ A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado pela indústria para este tipo de reação, mas seu principal inconveniente é que para cada molécula de epóxido obtida, também se produz uma molécula de ácido carboxílico como subproduto. Neste trabalho foi estudada a epoxidação de oleato de metila (modelo para biodiesel) utilizando o sistema catalítico [L₂Mn₂O₃](PF₆)₂–ácido oxálico (L=1,4,7-trimetil-1,4,7-triazociclononano, TMTACN) e H₂O₂ como oxidante, que gera apenas água como subproduto.

Resultados e Discussão

As reações foram efetuadas em um reator termostatzado a 25°C, nas seguintes condições: oleato de metila (0,1 M), ácido oxálico (co-catalisador - 0,01 M), Mn(IV)-TMTACN (catalisador - 0,5 a 5 × 10⁻⁵ M), H₂O₂ 70% aquoso (oxidante - 0,20 M) e CH₃NO₂ (padrão interno para cromatografia a gás - CG). Foram retiradas alíquotas com diferentes tempos adicionando MnO₂ para decompor o H₂O₂ e parar a reação. As amostras foram analisadas por CG utilizando-se uma coluna capilar (HP-5, 30 m x 0,2 mm x 0,2 µm) e um detector por ionização em chamas. Os resultados são mostrados na figura 1. Observou-se um aumento no total de epóxido formado para maiores quantidades de catalisador. O melhor resultado foi obtido com uma concentração de 5,0 × 10⁻² mM de Mn-TMTACN, observando-se um rendimento de 100% para o epóxido após 10 h de reação, o que corresponde a um NT (número de turnover = mol produto/mol de catalisador) de 2000. O epóxido foi o único produto formado, não ocorrendo formação de diol. Diminuindo-se a concentração de catalisador, o total de produtos diminui gradativamente, mas a produtividade do

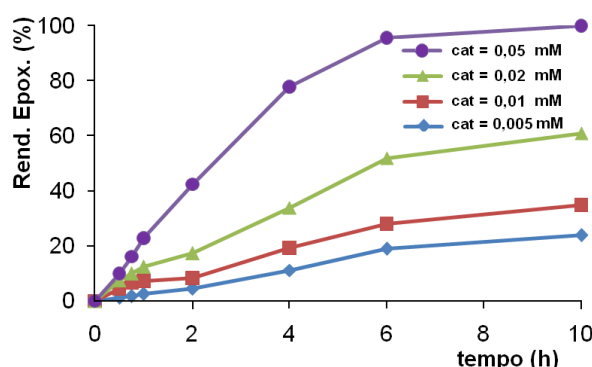


Figura 1: Epoxidação de oleato de metila catalisada por Mn(IV)-TMTACN. Efeito da quantidade de catalisador no rendimento para o epóxido. Condições: oleato de metila 0,1 M, ácido oxálico 0,01 M, H₂O₂ 70% aquoso 0,20 M, T = 25°C.

catalisador aumenta. Por exemplo, após 10 h de reação foi obtido um NT (número de turnover = mol produto/mol de catalisador) de 2000. Diminuindo-se sua concentração para 0,020 M, 0,010 M e 0,005 M os NTs aumentam para 3050, 3500 e 4800, respectivamente.

Conclusões

O sistema catalítico Mn-TMTACN-H₂O₂-ácido oxálico é extremamente ativo e seletivo na epoxidação de oleato de metila, levando à formação do epóxido com 100% de rendimento e NT de até 4800.

Agradecimentos

CNPq (552774/2007-3, 305014/2007-2), FAPESP (2005/51579-2, 2006/03996-6).

¹Sales, H. J., Cesquini, R., Mandelli, D., Sato, S. e Schuchardt, U. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, 166.

²Suarez, P. A. Z., Pereira, M. S. C., Doll, K. M., Sharma, B. K., Erhan, S. Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 3268.

³Poli, E., Clacens, J. M., Barrault, J., Pouilloux, Y. *Catal. Today*, **2009**, 140, 19.